Zur Kenntnis bromhaltiger aliphatischer Carbodiimide.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
zu München

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

vorgelegt
am 3. Mai 1939
von

Rudolf H e r b e c k
aus Düsseldorf.

Berichterstatter: Geheimrat Prof. Dr. H. Wieland
Tag der mündlichen Prüfung: 12. Juni 1939

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

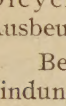
319. Erich Schmidt, Fritz Hitzler und Eberhard Lahde: Zur Kenntnis aliphatischer Carbodiimide, I. Mitteil. (mitbearbeitet von Rudolf Herbeck und Mario Pezzati).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 18. Juli 1938.)

Bekanntlich entstehen Carbodiimide bei der Einwirkung von Quecksilberoxyd bzw. Bleioxyd[1]) auf *N*, *N'*-disubstituierte Thioharnstoffe von der Zusammensetzung $(RNH)_2CS$. Wir berichten über die Bedingungen für die zuverlässige Darstellung einiger aliphatischer Carbodiimide, von denen bisher Diäthyl-[2]) und Dipropyl-carbodiimid[3]) bekannt waren. Nach den von uns empfohlenen Verfahren werden Dipropyl-, Dibutyl-, Diisobutyl-, Diallyl-, Propyl-allyl-, Cyclohexyl-allyl-, Cyclohexyl-crotyl-, Dicyclohexyl-, β-Oxy-äthyl-allyl-carbodiimid in befriedigender Ausbeute erhalten.

Bemerkenswert ist die basische Reaktion der zuletzt erwähnten Verbindung. Wenn man erwägt, daß aus Carbodiimiden und Äthylalkohol[4]) oder Phenolen[5]) die basischen *O*-Derivate der Isoharnstoffe entstehen, ist für die aus *N*-β-Oxy-äthyl-*N'*-allyl-thioharnstoff bereitete Verbindung die Konstitution eines cyclischen *O*-substituierten Isoharnstoffes, somit des 2-Allyl-imino-oxazolidins, wahrscheinlich.



Für die Darstellung der Carbodiimide verwenden wir vorteilhaft frisch bereitete, reine, im Exsiccator völlig getrocknete Thioharnstoffe und gefälltes gelbes Quecksilberoxyd, D.A.B. 6, das bei 50—60° getrocknet und im Exsiccator aufbewahrt wurde. Nach unseren Erfahrungen erfolgt die Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Thioharnstoffe zweckmäßig bei Raumtemperatur unter Schütteln auf einer Maschine in getrocknetem Äther, Benzol oder Schwefelkohlenstoff[6]). Wir verwenden jeweils 1 *l* Äther, Benzol oder Schwefelkohlenstoff für etwa 0.4 Mol Thioharnstoff, ungeachtet seiner Löslichkeit, da nach dieser Arbeitsweise die Carbodiimide infolge reichlicher Verdünnung in befriedigender Ausbeute erhalten werden. Wir bevorzugen Äther; wenn aber Quecksilberoxyd und Thioharnstoffe in Äther zu träge aufeinander einwirken, verwenden wir Benzol, welches die Geschwindigkeit der Reaktion erhöht. Die Umsetzung von Quecksilberoxyd mit vielen Thioharnstoffen wird besonders in Schwefelkohlenstoff beschleunigt, der sich z. B. bei der Darstellung des Dicyclohexyl-carbodiimids bewährt. Die Wahl von Schwefelkohlenstoff kann aber nicht allgemein für die Bereitung von Carbodiimiden empfohlen werden, weil neben diesen Verbindungen schwefelhaltige Substanzen entstehen. Von diesen Beimengungen wird das hochsiedende Dicyclohexyl-carbodiimid durch Destillation leicht getrennt, während niedrig siedende

---

[1]) vergl. A. E. Dixon, Journ. chem. Soc. London **63**, 318 [1893].

[2]) H. Staudinger u. E. Hauser, Helv. chim. Acta **4**, 881 [1921].

[3]) F. Chancel, Bull. Soc. chim. France [3] **9**, 239 [1893]; Compt. rend. Acad. Sciences **116**, 330 [1893].

[4]) F. Lengfeld u. J. Stieglitz, B. **27**, 926 [1894]; vergl. L. Knorr u. H. Matthes, B. **34**, 3485 [1901].

[5]) M. Busch, G. Blume u. E. Pungs, Journ. prakt. Chem. **79**, 513 [1909].

[6]) Petroläther vermindert die Geschwindigkeit der Reaktion sowie die Ausbeute an Carbodiimiden beträchtlich.

Carbodiimide erst nach mehrfacher Behandlung mit Silbercarbonat in der Wärme von den schwefelhaltigen Verbindungen befreit und in unbefriedigender Ausbeute rein erhalten werden.

Für die vollständige Umsetzung der Thioharnstoffe verwenden wir meistens etwa das $2^1/_2$-fache der berechneten Menge Quecksilberoxyd, dessen Zugabe gewöhnlich in mehreren Anteilen zu erfolgen hat, da anderenfalls die vollständige Umsetzung des Thioharnstoffs unterbleibt. Diese erkennt man mittels ammoniakalischer Silberlösung, wenn man für die Darstellung der Carbodiimide Äther oder Benzol verwendet.

Bei der Umsetzung der Thioharnstoffe mit Quecksilberoxyd entsteht Wasser. In der Annahme, daß dieses die Ausbeute von Carbodiimiden ungünstig beeinflußt, haben wir dem Reaktionsgemisch geglühtes Natriumsulfat zugesetzt; indes bewährte sich dieses Trockenmittel nicht[7]).

Die frisch bereiteten Carbodiimide reagieren neutral; man beobachtet aber, daß sie, einige Zeit gelagert, angefeuchtetes Lackmuspapier bläuen. Die basischen, weniger flüchtigen Bestandteile der gelagerten Carbodiimide können von deren neutralen unveränderten Anteilen durch Destillation getrennt werden. Zum Unterschied von Dicyclohexyl- und β-Oxy-äthyl-allyl-carbodiimid bewahren Dipropyl-, Dibutyl-, Diisobutyl-carbodiimid ihr unverändertes Aussehen nur eine gewisse Zeit. Diallyl-, Propyl-allyl-, Cyclohexyl-allyl-, Cyclohexyl-crotyl-carbodiimid färben sich alsbald gelb und scheiden zunehmende Mengen von Bodenkörper ab.

Die Angaben über Darstellung und Eigenschaften der Carbodiimide werden durch die folgenden Beispiele ergänzt:

I.

n-Dipropyl-carbodiimid.

In einer trocknen, gut schließenden Flasche von 500 ccm Inhalt werden 20 g *N*, *N'*-*n*-Dipropyl-thioharnstoff[8]) und 280 ccm über Natriumdraht getrockneter Äther mit 56 g Quecksilberoxyd geschüttelt. Nach $2^1/_2$ Stdn. gibt man 14 g Quecksilberoxyd zum Reaktionsgemisch, das erneut $2^1/_2$ Stdn. geschüttelt wird[9]). Hierauf wird der Bodenkörper abgesaugt und mit Äther 3-mal gewaschen; die vereinigten ätherischen Lösungen werden filtriert. Nach dem Abdestillieren des Äthers unter vermindertem Druck destilliert das farblose Carbodiimid unter 10 mm innerhalb weniger Grade bis auf einen geringen Rückstand. Ausb. 12.7 g (81% d. Th.). Bei nochmaliger Destillation siedet das *n*-Dipropyl-carbodiimid analysenrein bei 53—54°/10 mm (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa 75°).

29.41 mg Sbst.: 71.77 mg CO_2, 28.85 mg H_2O.

$C_7H_{14}N_2$. Ber. C 66.60, H 11.19. Gef. C 66.55, H 10.97.

Nach diesem Verfahren erhält man größere Ausbeuten von Carbodiimid als nach der Arbeitsweise von F. Chancel[3]), auch vermeidet man die

---

[7]) vergl. R. Rotter, Monatsh. Chem. **47**, 355 [1926].

[8]) F. Chancel, Compt. rend. Acad. Sciences **116**, 62 [1893].

[9]) Nach dieser Zeit ist die Umsetzung gewöhnlich beendet, und eine Probe der ätherischen Lösung wird daher von ammoniakalischer Silberlösung nicht mehr dunkel gefärbt.

Schwierigkeiten, welche dieser Autor beschreibt. Reines *n*-Dipropyl-carbodiimid, das bei Raumtemperatur in einer Flasche und in zerstreutem Tageslicht etwa 7 Wochen aufbewahrt war, enthielt geringe Mengen eines weißen Bodenkörpers[10]) und bläute angefeuchtetes Lackmuspapier. Die Destillation des gelagerten Carbodiimids ergab neben basisch reagierendem Rückstand das neutrale *n*-Dipropyl-carbodiimid, welches, nochmals destilliert, den zuvor angegebenen Sdp. aufwies und analysenrein war.

25.84 mg Sbst.: 62.92 mg CO_2, 25.28 mg H_2O.
$C_7H_{14}N_2$. Ber. C 66.60, H 11.19. Gef. C 66.41, H 10.95.

Gemäß der Vorschrift für das *n*-Dipropyl-carbodiimid werden dargestellt:

n-Dibutyl-carbodiimid.

Das Carbodiimid wird aus dem bisher unbekannten *N*, *N'*-*n*-Dibutyl-thioharnstoff, Schmp. 64—65°, bereitet.

24.82 mg Sbst.: 52.48 mg CO_2, 23.31 mg H_2O.
$C_9H_{20}N_2S$. Ber. C 57.38, H 10.71. Gef. C 57.67, H 10.51.

Nach 2-stdg. Einwirkung von 48 g Quecksilberoxyd auf 20 g *N*, *N'*-*n*-Dibutyl-thioharnstoff in 300 ccm Äther gibt man 12 g Quecksilberoxyd zum Reaktionsgemisch, das erneut 2 Stdn. geschüttelt wird[9]). Nach der Destillation erhält man 14.8 g farbloses Carbodiimid (90% d. Th.). Bei nochmaliger Destillation siedet das *n*-Dibutyl-carbodiimid analysenrein bei 84—85°/10 mm (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa 110°).

27.02, 24.74 mg Sbst.: 69.19, 63.80 mg CO_2, 27.92, 25.79 mg H_2O.
$C_9H_{18}N_2$. Ber. C 70.06, H 11.77. Gef. C 69.84, 70.33, H 11.56, 11.66.

Das *n*-Dibutyl-carbodiimid zeigte während etwa 7-wöchigen Aufbewahrens ein gleichartiges Verhalten wie das *n*-Dipropyl-carbodiimid.

Diisobutyl-carbodiimid.

Nach 2-stdg. Einwirkung von 48 g Quecksilberoxyd auf 20 g *N*, *N'*-Diisobutyl-thioharnstoff[11]) in 300 ccm Äther gibt man 12 g Quecksilberoxyd zum Reaktionsgemisch, das erneut 2 Stdn. geschüttelt wird[9]). Nach der Destillation erhält man 14.3 g farbloses Carbodiimid (87% d. Th.). Bei nochmaliger Destillation siedet das Diisobutyl-carbodiimid analysenrein bei 71.5—72.5°/10 mm (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa 95°).

25.01, 26.15 mg Sbst.: 64.25, 66.97 mg CO_2, 26.02, 26.88 mg H_2O.
$C_9H_{18}N_2$. Ber. C 70.06, H 11.77. Gef. C 70.06, 69.85, H 11.64, 11.50.

Das Diisobutyl-carbodiimid besaß nach etwa 7-wöchigem Aufbewahren basische Eigenschaften.

n-Propyl-allyl-carbodiimid.

Nach 1-stdg. Einwirkung von 49 g Quecksilberoxyd auf 20 g *N*-*n*-Propyl-*N'*-allyl-thioharnstoff[12]) in 300 ccm Äther gibt man 21 g Quecksilberoxyd zum Reaktionsgemisch, das erneut 1 Stde. geschüttelt wird[9]).

---

[10]) vergl. J. W. Brühl, Ztschr. physik. Chem. **16**, 206 [1895].
[11]) A. E. Dixon, Journ. chem. Soc. London **63**, 319 [1893].
[12]) O. Hecht, B. **23**, 285 [1890]; C. Avenarius, B. **24**, 261 [1891].

Nach der Destillation erhält man 12.7 g farbloses Carbodiimid (81% d. Th.). Bei nochmaliger Destillation siedet das *n*-Propyl-allyl-carbodiimid analysenrein bei 54—55°/9 mm (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa 80°).

25.97, 20.45 mg Sbst.: 64.36, 50.60 mg CO_2, 21.93, 17.29 mg H_2O.
$C_7H_{12}N_2$. Ber. C 67.68, H 9.74. Gef. C 67.59, 67.48, H 9.45, 9.46.

Das *n*-Propyl-allyl-carbodiimid färbt sich alsbald gelb und reagiert dann basisch, scheidet zunehmende Mengen von Bodenkörper ab und ist nach etwa 6-wöchigem Aufbewahren zu einer gelblichen Masse erstarrt.

Diallyl-carbodiimid.

20 g *N*,*N'*-Diallyl-thioharnstoff[13]), in 300 ccm Äther gelöst, werden unter allmählicher Zugabe von 53 g Quecksilberoxyd 1½ Stdn. geschüttelt[9]). Nach der Destillation erhält man 12 g farbloses Carbodiimid (77% d. Th.). Bei nochmaliger Destillation siedet das Diallyl-carbodiimid analysenrein bei 58—59°/10 mm (F. i. D., Ölbad-Temp. 80—85°).

30.54, 28.64 mg Sbst.: 77.13, 72.57 mg CO_2, 22.22, 20.47 mg H_2O.
$C_7H_{10}N_2$. Ber. C 68.80, H 8.25. Gef. C 68.88, 69.11, H 8.14, 8.00.

Das Diallyl-carbodiimid färbt sich sehr bald gelb, reagiert dann basisch und ist nach wenigen Wochen zu einer gelblichen Masse erstarrt.

Cyclohexyl-allyl-carbodiimid.

Für die Darstellung des Carbodiimids dient der bisher unbekannte *N*-Cyclohexyl-*N'*-allyl-thioharnstoff, Schmp. 71—72°, der aus Cyclohexylamin und Allylsenföl bereitet wird.

26.88, 23.85 mg Sbst.: 59.98, 53.18 mg CO_2, 21.78, 19.11 mg H_2O.
$C_{10}H_{18}N_2S$. Ber. C 60.54, H 9.15. Gef. C 60.86, 60.81, H 9.07, 8.96.

Nach etwa 20-stdg. Einwirkung von 45 g Quecksilberoxyd auf 20 g *N*-Cyclohexyl-*N'*-allyl-thioharnstoff in 250 ccm Äther gibt man 11 g Quecksilberoxyd zum Reaktionsgemisch, das erneut 3—4 Stdn. geschüttelt wird[9]). Nach der Destillation erhält man 13.8 g farbloses Carbodiimid (83% d. Th.). Bei nochmaliger Destillation siedet das Cyclohexyl-allyl-carbodiimid bei 104—105°/10 mm (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa 135°).

25.87, 25.80 mg Sbst.: 69.53, 69.27 mg CO_2, 22.40, 22.23 mg H_2O.
$C_{10}H_{16}N_2$. Ber. C 73.11, H 9.82. Gef. C 73.30, 73.23, H 9.69, 9.64.

Das Cyclohexyl-allyl-carbodiimid färbt sich alsbald gelb, reagiert dann basisch und scheidet allmählich zunehmende Mengen von Bodenkörper ab.

II.

Cyclohexyl-crotyl-carbodiimid.

Für die Darstellung des Carbodiimids dient der bisher unbekannte *N*-Cyclohexyl-*N'*-crotyl-thioharnstoff, Schmp. 111—112.5°, der aus Cyclohexylamin und Crotylsenföl[14]) bereitet wird.

---

[13]) O. Hecht, B. **23**, 287 [1890].
[14]) E. Charon, Ann. Chim. [7] **17**, 262 [1899].

25.24 mg Sbst.: 57.82 mg CO_2, 21.11 mg H_2O.

$C_{11}H_{20}N_2S$. Ber. C 62.19, H 9.50. Gef. C 62.48, H 9.36.

In einer trocknen, gut schließenden Flasche von 250 ccm Inhalt werden 10 g fein zerriebener *N*-Cyclohexyl-*N'*-crotyl-thioharnstoff und 120 ccm über Natriumdraht getrocknetes Benzol mit 17 g Quecksilberoxyd geschüttelt. Nach 2 Stdn. gibt man 5 g Quecksilberoxyd zum Reaktionsgemisch und schüttelt erneut. Nach 1 Stde. läßt man noch 3 g Quecksilberoxyd $^1/_2$ Stde. einwirken[15]). Hierauf wird der Bodenkörper abgesaugt und mit Äther 3-mal gewaschen; die vereinigten Lösungen werden filtriert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck destilliert das farblose Carbodiimid unter 10 mm innerhalb weniger Grade bis auf einen geringen Rückstand. Ausb. 7.2 g (85% d. Th.). Bei nochmaliger Destillation siedet das Cyclohexyl-crotyl-carbodiimid analysenrein bei 110.5—111.5°/10 mm (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa 135°).

26.19, 27.16 mg Sbst.: 71.23, 73.94 mg CO_2, 23.02, 23.69 mg H_2O.

$C_{11}H_{18}N_2$. Ber. C 74.09, H 10.18. Gef. C 74.17, 74.25, H 9.83, 9.76.

Das Cyclohexyl-crotyl-carbodiimid färbt sich allmählich gelb, reagiert dann basisch und scheidet zunehmende Mengen von Bodenkörper ab.

Gemäß der Vorschrift für das Cyclohexyl-crotyl-carbodiimid wird dargestellt:

β-Oxy-äthyl-allyl-carbodiimid (2-Allylimino-oxazolidin)[16]).

Für die Darstellung des Carbodiimids dient der bisher unbekannte *N*-β-Oxy-äthyl-*N'*-allyl-thioharnstoff, Schmp. 77.5—78.5°, der aus β-Amino-äthylalkohol und Allylsenföl bereitet wird.

23.70, 29.50 mg Sbst.: 39.26, 48.58 mg CO_2, 15.72, 19.30 mg H_2O.

$C_6H_{12}ON_2S$. Ber. C 44.95, H 7.55. Gef. C 45.18, 44.91, H 7.42, 7.32.

Nach 4-stdg. Schütteln von 48 g Quecksilberoxyd mit 20 g fein zerriebenem *N*-β-Oxy-äthyl-*N'*-allyl-thioharnstoff und 300 ccm Benzol gibt man 20 g Quecksilberoxyd zum Reaktionsgemisch, das erneut etwa 18 Stdn. geschüttelt wird. Hierauf läßt man noch 10 g Quecksilberoxyd 1 Stde. einwirken[15]). Nach der Destillation erhält man 13 g farbloses Carbodiimid (82% d. Th.). Bei nochmaliger Destillation siedet das β-Oxy-äthyl-allyl-carbodiimid analysenrein bei 104—105°/10 mm (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa 135°).

26.39, 29.11 mg Sbst.: 55.24, 61.09 mg CO_2, 18.76, 20.39 mg H_2O.

$C_6H_{10}ON_2$. Ber. C 57.10, H 7.99. Gef. C 57.09, 57.24, H 7.95, 7.84.

Die Verbindung ist schön krystallisiert, kann aber auch als unterkühlte viscose Flüssigkeit bei Raumtemperatur aufbewahrt werden, verändert ihr Aussehen nicht, ist in Wasser löslich, hygroskopisch und reagiert stark basisch.

Die Destillation der gelagerten Substanz ergab neben sehr wenig Rückstand die analysenreine Verbindung.

---

[15]) Nach dieser Zeit ist die Umsetzung gewöhnlich beendet, und eine Probe der Lösung wird daher von ammoniakalischer Silberlösung nicht mehr dunkel gefärbt.

[16]) vergl. diese Abhandlung S. 1933.

III.

Dicyclohexyl-carbodiimid.

Man schüttelt in einer trocknen, gut schließenden 1-*l*-Flasche 40 g fein zerriebenen *N*, *N'*-Dicyclohexyl-thioharnstoff[17]) und 400 ccm Schwefelkohlenstoff[18]) mit 100 g Quecksilberoxyd, die auf einmal zugegeben werden. Nach $1^1/_4$ Stdn. wird der Bodenkörper abgesaugt und mit Petroläther 3-mal gewaschen; die vereinigten Lösungen werden filtriert.

Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck[19]) destilliert unter 11 mm das farblose Carbodiimid, von dem die ersten 2—3 ccm als Vorlauf[20]) abgetrennt werden, innerhalb weniger Grade bis auf einen geringen Rückstand. Ausb. 29.5 g (86% d. Th.). Bei nochmaliger Destillation siedet das Dicyclohexyl-carbodiimid analysenrein bei 154—156°/11 mm (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa 185°).

23.41, 27.14 mg Sbst.: 64.86, 75.35 mg CO_2, 21.80, 25.30 mg H_2O.

$C_{13}H_{22}N_2$. Ber. C 75.66, H 10.76. Gef. C 75.56, 75.72, H 10.42, 10.43.

Das Dicyclohexyl-carbodiimid erstarrt bei Raumtemperatur und verändert sein Aussehen beim Aufbewahren nicht. Die Destillation des gelagerten Carbodiimids ergab neben sehr wenig basisch reagierendem Rückstand die analysenreine Verbindung.

Erwähnt sei, daß wir auch halogenhaltige aliphatische Carbodiimide bereitet haben. Die von uns dargestellten Carbodiimide dienten vornehmlich unseren Untersuchungen über saure polymere Kohlenhydrate, um diese in Ureide überzuführen; unsere Befunde werden wir demnächst mitteilen.

Wir verweisen auf die Ergebnisse von F. Zetzsche und Mitarbeitern[21]), die Carbonsäuren mittels aromatischer Carbodiimide gekennzeichnet haben.

Die Zellwolle-Arbeitsgemeinschaft G. m. b. H. gewährte Hrn. Fritz Hitzler ein Stipendium, welches ein eingehendes Studium unserer gemeinsamen Aufgaben ermöglichte.

Für die Untersuchungen wurden uns von der I.-G. Farbenindustrie zahlreiche Verbindungen überlassen, und wir danken Hrn. Dr. Rudolf Hofmann, Werk Dormagen, für die liebenswürdige Vermittlung.

---

[17]) A. Skita u. H. Rolfes, B. **53**, 1247 [1920].

[18]) Schwefelkohlenstoff, der besonders gereinigt wurde, vermindert die Geschwindigkeit der Reaktion.

[19]) Wenn sich nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs Thioharnstoff infolge unvollständiger Umsetzung abgeschieden hat, ist das Carbodiimid vor seiner Destillation in Petroläther zu lösen und vom ungelösten Thioharnstoff abzufiltrieren; denn der Thioharnstoff ist mit Carbodiimid flüchtig.

[20]) Der erstarrte Vorlauf kann durch Ausbreiten auf Ton von schwefelhaltigen Verbindungen gereinigt werden.

[21]) B. **71**, 1088, 1516 [1938].

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548311_0192

Lebenslauf.

Am 2.August 1913 wurde ich als Sohn des Gewerbeoberlehrers Emil Herbeck und seiner Frau Wanda, geb. Büchter, in Düsseldorf geboren. Ich besuchte die vier Klassen der Volksschule und dann die Oberrealschule am Fürstenwall in Düsseldorf, wo ich im Jahre 1932 die Reifeprüfung bestand. Anschließend studierte ich drei Semester in Köln und hierauf 10 Semester an der Universität in München Chemie. Ich legte das erste Verbandsexamen im Juni 1935 und das zweite im Februar 1937 ab. Im April 1937 begann ich unter Leitung von Herrn Professor Dr. E. S c h m i d t meine Promotionsarbeit. Am Ende des Wintersemesters 1938/39 wurde vorliegende Arbeit beendet.